

二氧化氯在食品保鲜中的应用研究进展

黄兴强, 黄崇杏, 王健, 张霖云
(广西大学, 南宁 530004)

摘要: **目的** 为二氧化氯应用在食品保鲜领域提供更好的科学理论依据。**方法** 综述二氧化氯在抗菌机理、制备工艺以及食品保鲜领域的研究进展和应用。**结果** 二氧化氯具有杀菌效果强、安全高效的优点, 被广泛应用于食品保鲜领域。二氧化氯的制备工艺主要以稳定态二氧化氯制备工艺为主。**结论** 二氧化氯在食品保鲜领域的发展潜力较大, 稳定态二氧化氯具有一定的缓释功能, 但稳定态二氧化氯在食品保鲜方面的缓释机理还有待进一步研究。

关键词: 二氧化氯; 缓释; 食品保鲜; 水果保鲜

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)09-0074-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.09.011

Research Progress in the Application of Chlorine Dioxide to Food Preservation

HUANG Xing-qiang, HUANG Chong-xing, WANG Jian, ZHANG Lin-yun
(Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: The work aims to provide better scientific theoretical basis for the application of chlorine dioxide in the field of food preservation. The research progress and application of chlorine dioxide applied in the fields of antibacterial mechanism, preparation technology and food preservation were reviewed. Featured by strong bactericidal effect, safety and high efficiency, chlorine dioxide was widely used for food preservation. The preparation technology of chlorine dioxide mainly included the stable state chlorine dioxide. Chlorine dioxide has great potential in the field of food preservation and stable state chlorine dioxide has the sustained release function to some extent; however, the sustained release mechanism of stable state chlorine dioxide in food preservation remains to be further studied.

KEY WORDS: chlorine dioxide; sustained release; food preservation; fruit preservation

随着人们环保意识的增强和对卫生安全的要求不断提高, 人们开始寻求新型消毒杀菌剂。二氧化氯因其杀菌效果强、无污染、使用过程无三致(致癌、致畸、致突变)物质出现等优点, 被世界卫生组织推荐为安全消毒物质中的 A1 级产品^[1]。二氧化氯作为新型消毒剂, 具有杀菌效果强、氧化有机物能力强、适用 pH 值范围广等优点, 广泛应用于水处理、空气净化、医疗、食品保鲜等领域^[2]。

1 二氧化氯的抗菌机理

二氧化氯的抗菌机理集中于对细菌的灭杀机理上。在微生物细胞中, 细胞膜被认为是二氧化氯的一个关键靶点^[3], 主要是因为二氧化氯气体可以渗透和氧化细胞表面定位的蛋白质。二氧化氯对细胞壁的吸附和穿透能力使得细菌内含巯基的酶被破坏, 同时快速抑制微生物蛋白质的合成, 降低微生物代谢活性,

收稿日期: 2019-06-19

基金项目: 广西重点研发计划(2018AB45007)

作者简介: 黄兴强(1994—), 男, 广西大学硕士生, 主攻抗菌包装材料。

通信作者: 黄崇杏(1977—), 女, 博士, 广西大学教授, 主要研究方向为包装材料及食品包装安全。

杀死细菌或病毒^[1], Bernarde 等^[4]对大肠杆菌的研究表明,二氧化氯对微生物细胞的致死性与蛋白质的合成直接相关。二氧化氯作为一种小分子,能够渗透到细胞膜中,从而抑制呼吸,破坏跨膜离子梯度^[5]。二氧化氯分子结构特点是氯原子以 2 个配位键与 2 个氧原子结合,其外层还存在一未成对电子,其分子外层键域上的活性自由电子具有强氧化作用,能够与氨基酸、蛋白质、DNA 和 RNA 发生作用,从而降低氨基酸、蛋白质、DNA 和 RNA 的活性,通过迅速氧化、破坏病毒蛋白质衣壳中的酪氨酸,抑制病毒的特异性吸附,阻止其对宿主细胞的感染^[6]。二氧化氯可以通过增加细胞膜的通透性,造成细胞壁出现褶皱现象,从而导致细胞的渗透压发生变化^[7];二氧化氯还可以通过自身作用氧化防止蛋氨酸分解,快速消除乙烯等物质^[8]。二氧化氯杀菌的活性很高,能够轻易穿透细菌细胞膜的半透膜,摧毁渗透压,但不与卤代烃发生氯代反应^[9]。二氧化氯的氧化能力也取决于溶液的酸度和碱度,酸度越强,其氧化能力越高。

国内外学者对二氧化氯的抗菌机理进行了如下研究,甄凤元^[10]采用二氧化氯气体与液体 2 种方式在离体条件下对抗白菜软腐病果胶杆菌进行处理。研究表明,二氧化氯能够减低果胶杆菌在杭白菜中的生长速度,同时增加果胶杆菌的细胞膜透性,细胞渗出的可溶性蛋白质含量增加。Ogata^[11]为了证明二氧化氯对酶活性具有破坏性,以牛血清白蛋白和酿酒酵母的 6-磷酸葡萄糖脱氢酶为模型进行研究。研究表明,蛋白质 α -螺旋被二氧化氯氧化后,数量明显减少,能够整合二氧化氯的氧原子,可以确定二氧化氯能够对色氨酸和酪氨酸产生共价氧化。

2 二氧化氯的制备

二氧化氯在常温常压下为黄绿色气体,相对分子质量为 67.45,沸点温度为 11℃;气体二氧化氯的密度为 3.09 g/L,液体二氧化氯的密度为 1.64 kg/L。当二氧化氯处于 20℃和 10 kPa 压力下时,溶解度为 8.3 g/L, pH 值在 2~9 范围内以一种溶解的气体存在,对光敏感具有挥发性^[12];二氧化氯在水中是以二氧化氯单体形式存在,在水中不与有机物结合^[13],二氧化氯大致可分为气态二氧化氯、稳定性二氧化氯水溶液和稳定态二氧化氯。

2.1 气态二氧化氯的制备

气态二氧化氯的制备方法主要是化学法和电解法,其中应用较多为化学法^[14]。化学法制备二氧化氯的生产过程简单、设备投资少、生产成本低且收率较高,是目前国际上采用较多的生产工艺^[14],但其生产过程中 H_2SO_4 的消耗量大,且面临着大量的副产物 Na_2SO_4 不易回收的难题^[16]。由于电解法设备复杂、生产成本低、产气量不稳定、故障率高、耗电量大等因素,因此影响了该法的推广和应用^[17]。

2.1.1 化学法

化学法可以用亚氯酸钠为原料通过氧化法来制备,即亚氯酸钠法;也可以用氯酸钠为原料通过还原法来制备,即氯酸钠法^[18-19]。各种工艺原理及反应方程式方法见表 1—2。

2.1.2 电解法

电解法是以氯酸钠或氯化钠为原料,采用隔膜电

表 1 亚氯酸钠制备二氧化氯的方法
Tab.1 Preparation methods of chlorine dioxide with sodium chlorite

制备方法	主要反应方程式
氯氧化法	$\text{Cl}_2 + 2 \text{NaClO}_2 = 2 \text{ClO}_2 \uparrow + 2 \text{NaCl}$ $2 \text{NaClO}_2 + \text{HClO} + \text{HCl} = 2 \text{ClO}_2 \uparrow + 2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
酸化法	$5 \text{NaClO}_2 + 4 \text{HCl} = 4 \text{ClO}_2 \uparrow + 5 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ $5 \text{NaClO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = 4 \text{ClO}_2 \uparrow + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$
过硫酸盐氧化法	$2 \text{NaClO}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 2 \text{ClO}_2 \uparrow + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$

表 2 氯酸钠法制备二氧化氯的方法
Tab.2 Preparation methods of chlorine dioxide with sodium chlorate

反应器类型	反应物			反应方程式
	氧化剂	还原剂	酸	
R2, R3 (SVP), R3H, R4 ^[18]	NaClO_3	NaCl	H_2SO_4	$\text{NaClO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ClO}_2 + 1/2 \text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
R5 (盐酸法、Kesting 法)	NaClO_3	HCl	HCl	$\text{NaClO}_3 + 2 \text{HCl} = \text{ClO}_2 + 1/2 \text{Cl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
R6 (Chemetics 组合工艺) ^[19]	NaClO_3	HCl	HCl	$\text{NaCl} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{NaClO}_3 + 3 \text{H}_2$
				$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2 \text{HCl}$ $\text{NaClO}_3 + 2 \text{HCl} = \text{ClO}_2 + 1/2 \text{Cl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

解技术制取二氧化氯。所用的电解液可以是食盐溶液、亚氯酸盐溶液和氯酸盐溶液^[19]。电解过程中,在阴极制得烧碱溶液和氢气,阳极获得二氧化氯、氯气、过氧化氢及臭氧的混合物。

2.2 稳定性二氧化氯水溶液的制备

稳定性二氧化氯水溶液常用的制备方法是先制备出浓度较高的二氧化氯气体,再将该气体通入含有稳定剂的水溶液中^[21]。稳定剂主要分为有机盐和无机盐稳定制备剂,且无机盐稳定制备剂的应用更为广泛^[22]。

稳定性二氧化氯水溶液具有较强的氧化性,消毒效果显著,作用后无残留和有害物质生成^[23],使用十分便捷。但 pH 值、光照以及温度是影响溶液稳定性的重要因素,二氧化氯在光照条件下极易分解,并且较高温度条件下二氧化氯会产生歧化现象,生成大量 ClO_3^- 和 Cl^- ,会使部分二氧化氯损耗掉,从而影响溶液的稳定性^[24]。

陆清等^[24]研究了稳定二氧化氯溶液的制备工艺(氯酸钠、甲醇、硫酸法等),并探讨了氯酸钠浓度、硫酸用量、甲醇用量及反应温度等因素对二氧化氯收率的影响,结果表明最优反应条件下二氧化氯收率可达到 88.9%,这也符合食品添加剂的国家标准。Mcwhorter^[26]将稀释的高纯氯气通过固体亚氯酸钠层,使其接触后产生二氧化氯气体,再通过液体来吸收释放出的二氧化氯气体制备出稳定二氧化氯水溶液。

2.3 稳定态二氧化氯的制备

稳定态二氧化氯是以稳定性二氧化氯溶液或亚氯酸钠为原料制备而成,并在一定条件下释放出二氧化氯气体。按制备方法和制剂原理及功能的不同,可分为反应型、吸附型和缓释型^[27]。

通过比较,稳定态二氧化氯具有二氧化氯性质比较稳定、含量高、运输及使用更加便利等优势,同时还能延长二氧化氯的有效释放期^[28],具有一定缓释功能,但其在缓释初期多存在暴释现象和释放过程中二氧化氯产生速率不稳定等问题。

2.3.1 反应型稳定态二氧化氯制备

反应型稳定态二氧化氯是将制备二氧化氯的原料以及助剂和稳定剂进行独立包装,需使用时一起溶于水,使其充分反应制得二氧化氯。Bai 等^[29]用丙烯酸酯基压敏粘合剂聚合物浸渍亚氯酸钠和包含酸的聚乙烯醇复合来制备二元复合膜,复合薄膜遇水释放二氧化氯气体。Huang 等^[30]将稳定的二氧化氯溶液包封在聚乳酸壁材中制备具有湿气触发释放性能的新型二氧化氯微胶囊,并将二氧化氯微胶囊和活化剂酒石酸添加到基质材料聚乳酸中,利用自动涂膜机制

备二氧化氯微胶囊抗菌膜。

2.3.2 吸附型稳定态二氧化氯制备

吸附型稳定态二氧化氯是通过吸附剂吸附稳定二氧化氯水溶液,再通过将吸附后的二氧化氯水溶液与固体酸缓释剂进行混合,反应生成二氧化氯。例如丛轮刚等^[31]用活性炭、硅藻土、凹凸棒土为吸附剂,将其置于稳定性二氧化氯溶液中,研究吸附剂对二氧化氯吸附性能的影响,包括吸附剂的比表面积和孔结构等。研究结果显示,吸附剂的微孔容积及比表面积越大,对二氧化氯的吸附效果越好。Ryo 等^[31]用无机多孔材料吸附亚氯酸盐和碱剂,制备了吸附型固体二氧化氯产品。

2.3.3 缓释型稳定态二氧化氯制备

缓释型稳定态二氧化氯主要就是能够缓慢释放二氧化氯气体的固体制剂,从广义上讲,以上提及的反应型和吸附性二氧化氯消毒制剂也能达到缓慢释放二氧化氯气体的功效。例如蔡园园等^[33]以蔗渣浆羧甲基纤维素接枝丙烯酸制备的高吸水树脂为缓释基材,琼脂作为交联剂,制备了具有长效缓释效果的固体二氧化氯。Li 等^[34]将分别用于吸收亚氯酸钠溶液和固体酸溶液的 2 种凝胶混合在一起制备出凝胶型缓释固体二氧化氯,研究结果显示该凝胶型缓释固体二氧化氯能够用于消除甲醛以及净化空气。

3 二氧化氯保鲜剂在食品领域中的应用

二氧化氯作为世界卫生组织推荐的 A1 级高效^[35]、安全^[36]的消毒剂,已经成为各国一致认可的优质食品抗菌保鲜剂^[1]。下面重点论述二氧化氯在食品保鲜领域中的应用。

3.1 在果蔬保鲜中的应用

水果在自然成熟过程中会产生二氧化碳和乙烯,而乙烯会加快水果的成熟及腐败,不利于水果的贮运。二氧化氯的抗菌保鲜机理能够有效阻止乙烯的生成,并且可以破坏已有的乙烯,从而减缓水果衰老及腐败^[37]。魏佳^[38]以新疆哈密瓜和葡萄为原料,研究了二氧化氯在果蔬采后贮藏过程中对病害抑制的作用方式以及二氧化氯作为强氧化剂降解鲜食葡萄采前残留农药的作用方式。结果显示,采后二氧化氯处理可以降低哈密瓜的自然发病率和病情指数,有效维持哈密瓜采后品质,同时,进行采后二氧化氯熏蒸处理也可以较好地维持红地球葡萄采后品质。余璐璐等^[39]研究了二氧化氯对草莓果实采后贮藏保鲜的影响,研究结果显示,二氧化氯浓度越高,草莓的感病损伤越少;草莓果皮会受到高浓度二

氧化氯的影响, 果皮有一定的漂白损伤, 导致草莓在贮藏后期色泽较差。

Zhang 等^[40]制备出二氧化氯微胶囊抗菌膜, 并研究其对芒果保鲜的效果, 通过与空白对照组和聚乳酸原膜组对比, 研究了芒果贮存期的品质变化(质量损失率、硬度、色差、维生素 C 含量、可溶性固形物含量、可滴定酸含量)。研究表明, 当芒果未经处理时, 质量损失率、色差和可溶性固形物明显增大, 硬度、维生素 C 和可滴定酸含量明显减少; 当芒果用抗菌膜处理后, 上述指标均有明显改善, 因此二氧化氯微胶囊抗菌膜能够减缓芒果腐烂变质, 延长芒果货架期。Park 等^[41]以菠菜为研究对象, 研究了相对湿度对二氧化氯气体抗菌作用的影响, 将菠菜叶片接种 3 种食源性致病菌, 用不同浓度的二氧化氯气体处理, 研究结果显示接种后的菠菜叶片经二氧化氯气体处理后病菌明显减少, 致病菌在相对湿度为 90% 的条件下减少得更加明显。

3.2 在水产品保鲜中的应用

在水产品保鲜方面, 杨贤庆等^[42]将处理好的鱼丸分别放置在浓度为 10, 30, 50 mg/L 的稳定态二氧化氯溶液中浸泡, 研究稳定二氧化氯在冷藏条件下(4±1)℃对罗非鱼鱼丸的保鲜效果。研究结果显示, 稳定二氧化氯能够高效地抑制细菌和微生物滋生, 并且能够减缓蛋白质变性以及脂肪氧化变质等问题, 从而将罗非鱼鱼丸货架期延长 6~10 d。罗自生等^[43]以亚氯酸钠为主剂, 一水对甲苯磺酸为固体酸化剂, 硅藻土为钝化剂, 无水硫酸钠为吸湿剂, 通过混合的方式制备出固载二氧化氯保鲜剂。为了研究固载二氧化氯对南美白对虾处理后的效果, 分别用 10 mg/L 和 20 mg/L 的固载二氧化氯处理南美白对虾, 并以未经处理的南美白对虾为参照, 从感官品质、黑变现象和挥发性盐基氮等为指标进行研究。在 0℃下对南美白对虾进行处理时, 南美白对虾在贮藏期间可以有效保持较好的感官品质, 南美白对虾黑变现象减少, 20 mg/L 固载二氧化氯对南美白对虾的保鲜效果优于 10 mg/L 固载二氧化氯。

3.3 在肉制品保鲜中的应用

陈晓麟等^[44]以猪肉、毛肚和鸭肠为原料, 将其分别放置于 50, 150, 250 mg/L 的二氧化氯溶液中浸泡 1~2 min, 用 NY/T 632—2002 冷却肉标准评价保藏效果。结果表明, 用 50 mg/L 的二氧化氯处理猪肉后, 在冷藏条件下能有效地延长其货架期到 6 d; 用 150 mg/L 二氧化氯处理毛肚后, 能延长毛肚的保质期到 10 d; 用 250 mg/L 的二氧化氯处理鸭肠可将其保质期有效地延长到 9 d。一定浓度的二氧化氯可以有效地延长猪肉、毛肚和鸭肠的保质期。为了抑制真空包装牛肉的微生物生长, Lyu 等^[45]研究了纯 CO (C1),

纯 CO 和 50 mg/L 二氧化氯(C2)和纯 CO、50 mg/L 二氧化氯和 30 g/L 乳酸(C3)的预处理分别对牛肉品质的影响。研究结果显示, 纯 CO 预处理与 50 mg/L 二氧化氯和 30 g/L 乳酸相结合, 能够有效抑制细菌生长, 降低牛肉腐败程度, 延长牛肉保质期。在研究二氧化氯、酸化亚氯酸钠(ASC)和过氧乙酸(PAA)对牛肉中大肠杆菌 O157 H7 的有效性控制实验中, Visvalingam 等^[46]将牛肉切碎并进行真空包装, 在 4℃下贮藏 4 d。二氧化氯和 ASC 的浓度是影响牛肉中大肠杆菌 O157 H7 的关键因素, 在这 3 种测试的抗微生物剂中, 二氧化氯是最有效的抗微生物剂。

4 结语

二氧化氯作为一种高效、安全、广谱的消毒灭菌剂被广泛应用于食品保鲜等领域, 通过二氧化氯的抗菌机理来抑制微生物生长和减缓腐败速率, 保持食品品质和延长食品的货架期, 从而提高经济效益。将二氧化氯保鲜剂应用于食品保鲜也一直是国内外的研究重点。二氧化氯保鲜剂应用于食品包装时, 也主要是制备缓释型二氧化氯抗菌薄膜或二氧化氯熏蒸处理等手段对果蔬和肉制品进行保鲜, 由于气态二氧化氯性质不稳定, pH 值、光照以及温度对稳定性二氧化氯水溶液稳定性影响较大, 相比较而言, 稳定态二氧化氯稳定性更强, 储运更加便捷, 同时还能延长二氧化氯有效释放期, 具有一定缓释功能, 因此其发展潜力更大, 能更好地运用于食品保鲜。若想将稳定态二氧化氯更广泛应用于食品包装行业, 还需要进一步研究固态二氧化氯的缓释机理及数学模型, 解决其在缓释初期多存在暴释现象和释放过程中二氧化氯产生速率不稳定等难题, 以期得到一种高效稳定、安全便捷的二氧化氯, 更好地保障食品的安全性, 为食品包装行业注入新的血液, 扩展二氧化氯的应用领域。

参考文献:

- [1] 王妍彦, 张流波. 二氧化氯气体对物体表面消毒效果及其影响因素研究[J]. 中国消毒学杂志, 2018, 35(6): 401—403.
WANG Yan-yan, ZHANG Liu-bo. Disinfection Effect and Influence Factors of Chlorine Dioxide Gas to Object Surface[J]. Chinese Journal of Disinfection, 2018, 35(6): 401—403.
- [2] 徐志刚. 二氧化氯含漱液治疗牙龈炎、控制牙菌斑的临床效果[J]. 临床医药文献电子杂志, 2017, 4(79): 15468—15469.
XU Zhi-gang. The Clinical Effect of Chlorine Dioxide Gargle in Treating Gingivitis and Controlling Dental Plaque[J]. Journal of Clinical Medical Literature, 2017,

- 4(79): 15468—15469.
- [3] FRIEDLINE A, ZACHARIAH M, MIDDLEAUGH A, et al. Sterilization of Hydrogen Peroxide Resistant Bacterial Spores with Stabilized Chlorine Dioxide[J]. AMB Express, 2015, 5(1): 24.
- [4] BENARDE M A, SNOW W B, OLIVIERI V P, et al. Kinetics and Mechanism of Bacterial Disinfection by Chlorine Dioxide[J]. Appl Microbiol, 1967, 15(2): 257—265.
- [5] YOUNG S B, SETLOW P. Mechanisms of Killing of Bacillus Subtilis Spores by Hypochlorite and Chlorine Dioxide[J]. Journal of Applied Microbiology, 2003, 95(1): 54—67.
- [6] 刘南, 熊鸿燕. 二氧化氯消毒研究进展[J]. 重庆医学, 2005, 34(3): 449—451.
LIU Nan, XIONG Hong-yan. Advances in Chlorine Dioxide Disinfection[J]. Chongqing Medicine, 2005, 34(3): 449—451.
- [7] OFORI I, MADDILA S, LIN J, et al. Chlorine Dioxide Oxidation of Escherichia Coli in Water—a Study of the Disinfection Kinetics and Mechanism[J]. Journal of Environmental Science & Health Part a Toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering, 2017, 52(7): 1—9.
- [8] QIN G, WU B, PENG X, et al. Effects of Chlorine Dioxide Treatment on Respiration Rate and Ethylene Synthesis of Postharvest Tomato Fruit[J]. Postharvest Biology & Technology, 2014, 93(93): 9—14.
- [9] WU V, KIM B. Effect of a Simple Chlorine Dioxide Method for Controlling Five Foodborne Pathogens, Yeasts and Molds on Blueberries[J]. Food Microbiology, 2007, 24(7/8): 794—800.
- [10] 甄凤元. 二氧化氯对杭白菜采后软腐病的抑制效果及其贮藏品质的研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2017: 1—76.
ZHEN Yuan-feng. Inhibition of Chlorine Dioxide on Soft Rot of Chinese Cabbage and Quality Maintain on Cabbage Vegetables[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2017: 1—76.
- [11] NORIO O. Denaturation of Protein by Chlorine Dioxide: Oxidative Modification of Tryptophan and Tyrosine Residues[J]. Biochemistry, 2007, 46(16): 4898—4911.
- [12] 周伟, 咸勇清, 郭欣. 二氧化氯杀菌技术在海上油田中的应用研究[J]. 石油和化工设备, 2016, 19(11): 52—55.
ZHOU Wei, XIAN Yong-qin, GUO Xing. Application Research of Chlorine Dioxide Sterilization Technology in Offshore Oilfields[J]. Petro & Chemical Equipment, 2016, 19(11): 52—55.
- [13] 钱冠霖. 二氧化氯在水果保鲜中的应用研究进展[J]. 绿色环保建材, 2017(6): 233.
- QIAN Guan-lin. Advances in the Application of Chlorine Dioxide in Fruit Preservation[J]. Green Environmental Protection Building Materials, 2017(6): 233.
- [14] 裴廷记. 甲醇和盐酸法制备二氧化氯工艺在化工循环水系统中的对比与分析[J]. 河南化工, 2016, 33(8): 37—39.
PEI Ting-ji. Comparison and Analysis of Chlorine Dioxide Process by Methanol and Hydrochloric Acid Process in Chemical Circulating Water System[J]. Henan Chemical Industry, 2016, 33(8): 37—39.
- [15] KHANNA G, CHAUHAN A, KANG S. Development of Chlorine Dioxide Gas Generation Chamber to Prevent Spoilage of Eggs[J]. Emirates Journal of Food and Agriculture, 2016, 28(5): 348—352.
- [16] 王涛, 吴金辉, 郝丽梅. 气体二氧化氯对高效空气过滤单元的消毒效果研究[J]. 中国消毒学杂志, 2016, 33(10): 929—932.
WANG Tao, WU Jin-hui, HAO Li-mei. Disinfection Effect of Chlorine Dioxide on High Efficiency Air Filtration Unit[J]. Chinese Journal of Disinfection, 2016, 33(10): 929—932.
- [17] 刘秀琼. 二氧化氯的漂白及制备方法[J]. 广州化工, 2009, 37(4): 67—68.
LIU Xiu-qiong. Bleaching and Preparation of Chlorine Dioxide[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2009, 37(4): 67—68.
- [18] 方引. 亚氯酸盐法制备二氧化氯的实验研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013: 1—63.
FANG Yin. Experimental Study on Preparation of Chlorine Dioxide by Chlorite[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013: 1—63.
- [19] 黄君礼. 新型水处理剂二氧化氯技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 51—52.
HUANG Jun-li. Technology and Application of New Water Treatment Agent Chlorine Dioxide[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 51—52.
- [20] AGUILAR F, CREBELL R, ALESSANDRO D D, et al. Safety of Gaseous Chlorine Dioxide as a Preservative Slowly Released in Cold Food Storage Areas[J]. EFSA Journal, 2016, 14(2): 4388.
- [21] 曹凡, 高贵田, 王铎, 等. ClO_2 对猕猴桃表面溃疡病菌的杀菌作用及果实货架期品质的影响[J]. 核农学报, 2017, 33(1): 88—95.
CAO Fan, GAO Gui-tian, WANG Duo, et al. Effect of ClO_2 on the Bactericidal Action of Kiwi Surface Ulcer Disease and the Quality of Fruit Shelf Life[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2017, 33(1): 88—95.
- [22] 张洪涛, 侯军利. 强效杀菌剂 ClO_2 水溶液制备及稳定性的研究[J]. 化学与生物工程, 2016, 33(1): 18—20.
ZHANG Hong-tao, HUO Jun-li. Preparation and Stability of Strong Biocide ClO_2 Aqueous Solution[J]. Chemistry & Bioengineering, 2016, 33(1): 18—20.

- [23] WILLACH S, LUTZE H V, ECKEY K, et al. Degradation of Sulfamethoxazole Using Ozone and Chlorine Dioxide - Compound-Specific Stable Isotope Analysis, Transformation Product Analysis and Mechanistic Aspects[J]. *Water Research*, 2017, 122: 280—289.
- [24] 袁海涛, 康志娟, 赵海栋, 等. 二氧化氯水溶液的稳定性研究[J]. *河北工业科技*, 2010, 27(5): 302—304.
YUAN Hai-tao, KANG Zhi-juan, ZHAO Hai-dong, et al. Stability of Chlorine Dioxide Aqueous Solution[J]. *Hebei Journal of Industrial Science and Technology*, 2010, 27(5): 302—304.
- [25] 陆清, 许强. 二氧化氯溶液制备工艺的研究[J]. *中国酿造*, 2014, 33(1): 74—76.
LU Qing, XU Qiang. Preparation Process of Chlorine Dioxide Solution Production[J]. *China Brewing*, 2014, 33(1): 74—76.
- [26] ELLSWORTH M T. Storage-stable Aqueous Solutions of Chlorine Dioxide and Methods for Preparing and Using them: US, 20120135167[P]. 2017-09-17.
- [27] 李东平, 桂芳. 固态二氧化氯研究进展[J]. *甘肃科技*, 2009, 25(13): 87—89.
LI Dong-ping, GUI Fang. Progress in Solid State Chlorine Dioxide Research[J]. *Gansu Science and Technology*, 2009, 25(13): 87—89.
- [28] 范爱军, 罗恒. 固态载体二氧化氯及其在日用化工领域中的应用[J]. *广东化工*, 2008(8): 50—53.
FAN Ai-jun, LUO Hen. Solid Carrier Chlorine Dioxide and its Application in Daily Chemical Industry[J]. *Guangdong Chemical*, 2008(8): 50—53.
- [29] BAI Z, CRISTANCHO D E, RACHFORD A A, et al. Controlled Release of Antimicrobial ClO_2 Gas From a Two-layer Polymeric Film System[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2016, 64(45): 8647.
- [30] HUANG C, ZHANG B, WANG S, et al. Moisture-Triggered Release of Self-Produced ClO_2 Gas From Microcapsule Antibacterial Film System[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(18): 12704—12717.
- [31] 丛轮刚, 潘红艳, 顾雪梅, 等. 吸附型固载二氧化氯吸附剂性能的研究[J]. *酿酒科技*, 2012(8): 41—44.
CONG Lun-gang, PAN Hong-yan, GU Xue-mei, et al. Investigation on the Absorbent Performance of Chlorine Dioxide by Solid Carrier[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2012(8): 41—44.
- [32] RYO K, KANEFUSA H, MASANORI Y. Chlorine Dioxide-generating Product and Method for Generating Chlorine Dioxide: US, 201214122554[P]. 2014-04-24.
- [33] 蔡园园, 刘明, 杨莹, 等. 缓释型固体二氧化氯的制备及其释放通量的影响因素[J]. *化工进展*, 2015, 34(6): 1613—1618.
CAI Yuan-yuan, LIU Ming, YANG Ying, et al. Preparation and Influencing Factors of Release Flux Factor of Slow-Release Solid Chlorine Dioxide[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(6): 1613—1618.
- [34] LI Q, YU H, XIAO W L, et al. Preparation and the Release Rate Studies of a New Gel Type Slow-Release Solid Chlorine Dioxide[J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2015, 709: 441—444.
- [35] 覃惠明, 黄杰, 罗福广, 等. 二氧化氯水体消毒剂对细菌的灭杀效果[J]. *河北渔业*, 2019(8): 36—39.
QIN Hui-min, HUANG Jie, LUO Fu-guang, et al. Effect of Chlorine Dioxide Disinfectant on Bacteria[J]. *Hebei Fisheries*, 2019(8): 36—39.
- [36] 刘宇鹤, 吴明松, 周秀艳, 等. 二氧化氯水消毒副产物的生成与消减研究进展[J]. *中国消毒学杂志*, 2019, 36(5): 380—383.
LIU Yu-he, WU Min-song, ZHOU Xiu-yan, et al. Research Progress on Generation and Reduction of Disinfection By-Products of Chlorine Dioxide Water[J]. *Chinese Journal of Disinfection*, 2019, 36(5): 380—383.
- [37] 韩强, 郜海燕, 陈杭君, 等. ClO_2 处理和包装方法对鲜核桃仁贮藏品质的影响[J]. *中国食品学报*, 2017, 17(5): 130—137.
Han Qiang, GAO Hai-yan, CHEN Hang-jun, et al. Effects of ClO_2 Treatment and Packing Methods on Storage Quality of Fresh Walnut Kernel[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2017, 17(5): 130—137.
- [38] 魏佳. 一氧化氮和二氧化氯对哈密瓜和葡萄采后病害及农药残留的影响[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2018: 1—146.
WEI Jia. Effects of Nitric Oxide and Chlorine Dioxide on Postharvest Diseases and Pesticide Residues of Cantaloupe and Grape[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2018: 1—146.
- [39] 余璐璐, 曹中权, 朱秋杰, 等. 二氧化氯在草莓采后保鲜中的作用[J]. *江苏农业科学*, 2016, 44(4): 343—346.
YU Lu-lu, CAO Zhong-quan, ZHU Qiu-jie, et al. The Role of Chlorine Dioxide in Strawberry Postharvest Preservation[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2016, 44(4): 343—346.
- [40] ZHANG B, HUANG C, ZHANG L, et al. Application of Chlorine Dioxide Microcapsule Sustained-Release Antibacterial Films for Preservation of Mangos[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2019, 56(3): 1095—1103.
- [41] PARK S H, KANG D H. Antimicrobial Effect of Chlorine Dioxide Gas Against Foodborne Pathogens Under Differing Conditions of Relative Humidity[J]. *LWT-food Science and Technology*, 2015, 60(1): 1—10.

- 186—191.
- [42] 杨贤庆, 张晓丽, 马海霞, 等. 稳定态二氧化氯对罗非鱼鱼丸品质变化的影响[J]. 食品工业科技, 2017, 38(10): 337—340.
- YANG Xian-qing, ZHANG Xiao-li, MA Hai-xia, et al. Effect of Stable Chlorine Dioxide on Preservation of Tilapia Fish-ball[J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(10): 337—340.
- [43] 罗自生, 黄皓, 王雪, 等. 固载二氧化氯对南美白对虾的保鲜效果[J]. 现代食品科技, 2017, 33(5): 148—154.
- LUO Zi-sheng, HUANG Hao, WANG Xue, et al. Effect of Solid Chlorine Dioxide on Quality Preservation of Penaeus vannamei[J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(5): 148—154.
- [44] 陈晓麟, 梅广, 丁晓雯. 二氧化氯对猪肉、毛肚和鸭肠保鲜效果的影响[J]. 食品工业科技, 2010, 31(3): 342—345.
- CHEN Xiao-lin, MEI Guang, DIN Xiao-wen. Effect of Chlorine Dioxide on Preservation of Pork, Hairy and Duck Intestines[J]. Science and Technology of Food Industry, 2010, 31(3): 342—345.
- [45] LYU F, ZHAO Y, SHEN K, et al. Using Pretreatment of Carbon Monoxide Combined with Chlorine Dioxide and Lactic Acid to Maintain Quality of Vacuum-Packaged Fresh Beef[J]. Journal of Food Quality, 2018, 2018: 1—9.
- [46] VISVALINGAM J, HOLLEY R A. Evaluation of Chlorine Dioxide, Acidified Sodium Chlorite and Peroxyacetic Acid for Control of Escherichia Coli O157 H7 in Beef Patties From Treated Beef Trim[J]. Food Research International, 2018, 103: 295—300.